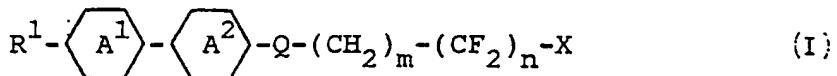




(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  C09K 19/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/00897  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Januar 1991 (24.01.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01020			(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1990 (27.06.90)			
(30) Prioritätsdaten: P 39 22 790.1 11. Juli 1989 (11.07.89) P 40 06 743.2 3. März 1990 (03.03.90)		DE DE	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestraße 34, D-6103 Griesheim (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal 6 (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Trajanstraße 12, D-6500 Mainz (DE). HITTICH, Reinhart [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE).			

(54) Title: CHIRAL OR ACHIRAL RING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: CHIRALE ODER ACHIRALE RINGVERBINDUNGEN



## (57) Abstract

Chiral or achiral ring compounds of formula (I) in which R<sup>1</sup> is an alkyl or perfluoroalkyl group with 1-12 C atoms, in which one or two non-adjacent CH<sub>2</sub> or CF<sub>2</sub> groups may be replaced by O atoms and/or -CO- groups and/or -CO-O- groups and/or -CH=CH- groups and/or -CH halogen- and/or -CHCN- groups and/or -O-CO-CH halogen, and/or -CO-O-CHCN- groups, or X-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Q-; X is H or F; A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> are mutually independently unsubstituted 1,4 phenylene or such substituted by one or two F atoms, in which one or two CH groups may be substituted by N; Q is -O-, CO-O-, -O-CO- or a simple compound; m is 1 to 10; and n is 2 to 8; with the stipulation that m is 3 to 10 if Q is -CO-O- or O-CO-; may be used as components of chiral, tilted, smectic liquid-crystalline phases.

## (57) Zusammenfassung

Chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel (I), worin R<sup>1</sup> eine Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>- bzw. CF<sub>2</sub>-Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CH Halogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CH Halogen- und/oder -CO-O-CHCN-Gruppen ersetzt sein können, oder X-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Q-, X H oder F, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Q -O-, CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung, m 1 bis 10, und n 2 bis 8 bedeutet, mit der Maßgabe, daß m 3 bis 10 bedeutet falls Q -CO-O- oder O-CO- ist, können als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

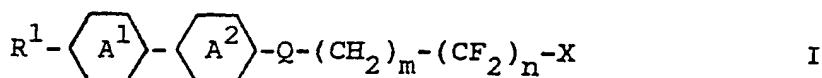
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CP	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Chirale oder achirale Ringverbindungen

Die Erfindung betrifft chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel I



5      worin

10       $R^1$       eine Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ - bzw.  $CF_2$ -Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-CHCN-Gruppen ersetzt sein können, oder

15      X      H oder F

20       $A^1$  und  $A^2$  jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

- 2 -

Q        -O-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

m        1 bis 10, und

n        2 bis 8 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß m 3 bis 10 bedeutet, falls Q -O-CO-  
5        oder -CO-O- ist.

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in  
DE-OS 35 15 373 und DE-OS 35 15 374 beschriebene Verbin-  
dungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer  
flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

10      Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen  
mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt  
werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder meh-  
reren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten  
chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol.  
15      Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al.,  
J. Physique 44, (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen  
können als Dielektrika für schnell schaltende Displays  
verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall  
beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark  
20      und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980);  
USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigen-  
schaften der chiral getilteten Phase beruhen. In dieser  
Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten an-  
geordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schich-  
25      tennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu  
Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Win-  
kel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden  
Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In  
Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie be-  
30      ruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den  
Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung  
der Tiltorientierungen der Moleküle wird durch einen sehr

- 3 -

geringen Abstand der Platten (ca. 1-2  $\mu\text{m}$ ) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen 5 entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisation aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrillten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen 10 Flüssigkristallen basieren.

Ähnliche Verbindungen mit Perfluoralkylgruppen als Flügelgruppen, welche als Komponenten ferroelektrischer Medien eingesetzt werden können, sind bereits bekannt.

15 Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP-63-27451 sind z.B. optisch aktive flüssigkristalline Verbindungen bekannt, welche neben einer Perfluoralkylgruppe ein chirales Kohlenstoffatom aufweisen, wobei die chirale Gruppe sich von (-)-2-Methylbutanol ableitet. Diese Verbindungen weisen 20 kleine Spontanpolarisationen auf und dürften daher aufgrund ihrer Schaltzeiten kaum technisch anwendbar sein.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP 1-104031 sind z.B. achirale und chirale flüssigkristalline Verbindungen bekannt, welche eine Perfluoralkyl- oder Poly- 25 fluoralkylgruppe aufweisen.

Bei diesen Verbindungen ist die Perfluoralkylgruppe entweder über eine Carboxyloxygruppe oder über eine Methylen- bzw. Ethylenkarboxyloxygruppe mit dem mesogenen Rest verknüpft, dagegen weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen 30 entweder keine Carboxyloxygruppe oder mindestens drei  $-\text{CH}_2-$ -Gruppen zwischen der Perfluoralkylgruppe und dem mesogenen Rest auf. Die dort beschriebenen Verbindungen weisen in der Regel keine oder nur sehr schmale  $S_C$ -Phasen auf.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc\*) ist deren relativ hohe optische Anisotropie, die durch relativ hohe Viskositätswerte bedingten nicht ausreichend kurzen Schaltzeiten, sowie, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J.M. Geary, SID-Tagung, Orlando/Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die chiralen Verbindungen der Formel I besitzen insbesondere einen vergleichsweise großen Pitch, womit eine problemlose Orientierung in der Flüssigkristallzelle ermöglicht wird, und sind somit als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere mit breiten Sc\*-Phasenbereichen, negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe, niedriger Viskosität und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisation und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist die spontane Polarisation in  $nC/cm^2$ . Die achiralen Verbindungen der Formel I weisen insbesondere hohe  $S_C/S_A$ -Übergänge, niedrige optische Anisotropie und günstige Viskositäten auf.

- 5 -

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung 5 ferroelektrischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum 10 überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die spontane Polarisation und/oder 15 den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch und/oder die Schaltzeiten einer solchen Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner 20 Phasen verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und weisen günstige Werte der optischen Anisotropie auf. Teilweise zeigen die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem für die 25 elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich, es können jedoch auch isotrope oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen 30 Licht sind sie sehr stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

- 6 -

Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getilte smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einem mit vier verschiedenen Substituenten verknüpften Kohlenstoffatom.

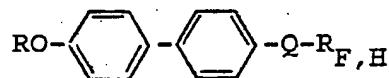
Gegenstand der Erfindung sind ferner solche Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen

10 enthalten.

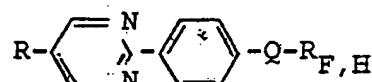
Vor- und nachstehend haben  $R^1$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $Q$ ,  $X$ ,  $m$  und  $n$  die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Der Rest  $-(CH_2)_m-(CF_2)_n-X$  wird im folgenden als  $R_{F,H}$  15 bezeichnet.

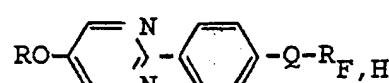
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ia bis If:



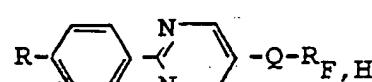
Ia



Ib

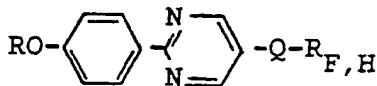


Ic

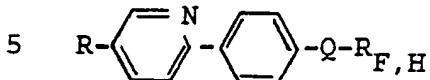


Id

- 7 -



Ie



If

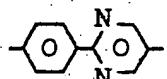
Darunter sind diejenigen der Formeln Ib, Ic und Ie  
besonders bevorzugt.

In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine  
10       $\text{CH}_2$ -Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vor-  
zugsweise haben sie 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und  
bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl,  
15      Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy  
oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl, Butyl, Undecyl,  
Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy, Undecoxy, Dodecoxy,  
20      2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl)  
oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl), 2-, 3- oder 4-Oxa-  
pentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder  
6-Oxaheptyl.

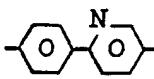
$\text{A}^1$  und  $\text{A}^2$  sind bevorzugt jeweils unabhängig voneinander  
eine 1,4-Phenylen- (Phe), eine Pyrimidin-2,5-diyl-  
(Pyr), eine Pyridin-2,5-diyl- (Pyn), eine Pyrazin-3,6-  
diyl- oder eine Pyridazin-2,5-diyl-Gruppe, insbesondere  
25      bevorzugt Phe, Pyr oder Pyn. Vorzugsweise enthalten die  
erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als eine 1,4-  
Phenylengruppe, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N  
ersetzt sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und  
30      der vorstehenden Teilformeln, die eine Gruppierung  
-Phe-Phe-, Phe-Pyr oder Phe-Pyn enthalten. Besonders  
bevorzugt sind die Gruppen

- 8 -



und



wobei die 1,4-Phenylen-

ringe auch durch ein oder zwei Fluor-Atome substituiert  
5 sein können, sowie ferner unsubstituiertes oder ein-  
oder mehrfach durch Fluor substituiertes 4,4'-Biphenylyl.

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit ver-  
zweigten Flügelgruppen  $R^1$  können von Bedeutung sein. Ver-  
zweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht  
10 mehr als zwei Kettenverzweigungen.  $R^1$  ist vorzugsweise  
eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit  
nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-  
Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl,  
15 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl,  
3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 5-Methyl-  
hexyl, 2-Propylpentyl, 6-Methylheptyl, 7-Methyloctyl, Iso-  
propoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy,  
2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methyl-  
20 hexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-  
methylpentyl.

Der Rest  $R^1$  kann auch ein optisch aktiver organischer  
Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sein.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie Ia bis If sind  
25 diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin  
enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeu-  
tungen hat.

Q ist vorzugsweise -O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,  
insbesondere -O-.

30  $R^1$  ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit  
5 bis 12 C-Atomen.

- 9 -

$m$  ist 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

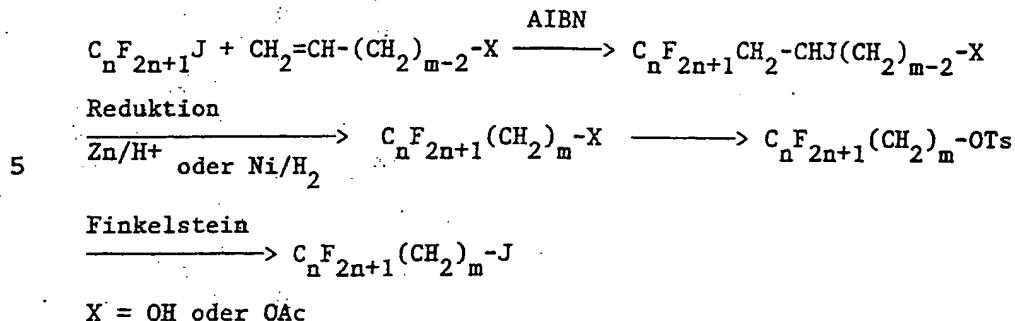
5 10 15 20 25 30

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch *in situ* gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können zur Herstellung von Verbindungen der Formel I geeignete Vorstufen der Formel  $X-(CF_2)_n-(CH_2)_m-Y$  oder  $X-(CF_{2n}-(CH_2))_{m-1}-Y$  ( $Y$  = Halogen, z.B. J, -OH, -COOH, OTs oder OTf (Tosylat oder Triflat)) eingesetzt werden, die bekannt sind oder in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden können.

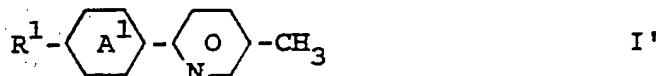
Wie von F. Tournilhac und J. Simon beschrieben (FLC 89, 27.-30. Juni 1989, Göteborg, Schweden, Poster 82), kann man nach literaturbekannten Methoden (z.B., nach J.D. Park et al., J. Org. Chem. 26, 2089 (1961) oder N.O. Brace J. Org. Chem. 27, 3033 (1962)) Perfluoralkyljodide radikalisch, beispielsweise mit Azobisisobutyronitril (AIBN) als Kettenstarter, an  $\omega$ -Hydroxy-1-alkene bzw. an deren Acetate addieren und anschließend die entstandenen Jodide entweder durch katalytische Hydrierung oder mit Zink und Säure zu den semifluorierten Alkoholen bzw. deren Acetaten reduzieren. Die Alkohole, die man entweder direkt oder durch die Verseifung der Acetate erhält, werden in die Tosylate und anschließend nach Finkelstein in die entsprechenden primären Jodide überführt (siehe Reaktionsschema).

- 10 -

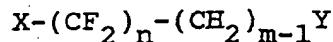


10 Die Tosylate eignen sich bevorzugt zur Alkylierung pheno-  
 lischer Hydroxygruppen und die Jodide bevorzugt zur Alky-  
 lierung CH-azider Gruppen, wie beispielsweise Tolunitril  
 oder 2-p-Alkoxyphenyl-5-methylpyridin analog DE 36 32 411.

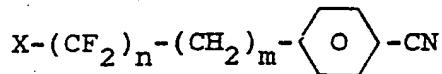
15 So können Verbindungen der Formel I oder zu deren Herstel-  
 lung geeignete Vorstufen hergestellt werden, indem man  
 eine Pyridin-Verbindung der Formel I' oder p-Tolunitril



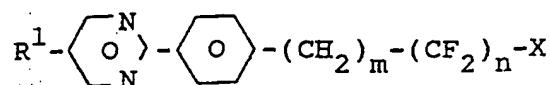
mit einer Verbindung der Formel,



20 worin Y z.B. I oder den Tosylat-Rest bedeutet, unter ba-  
 sischen Bedingungen umgesetzt. Bei Einsatz von I' erhält man  
 direkt erfindungsgemäße Verbindungen. Bei Einsatz von Tolu-  
 nitril erhält man aus dem Zielprodukt



25 nach literaturbekannten Verfahren die Endprodukte der Formel



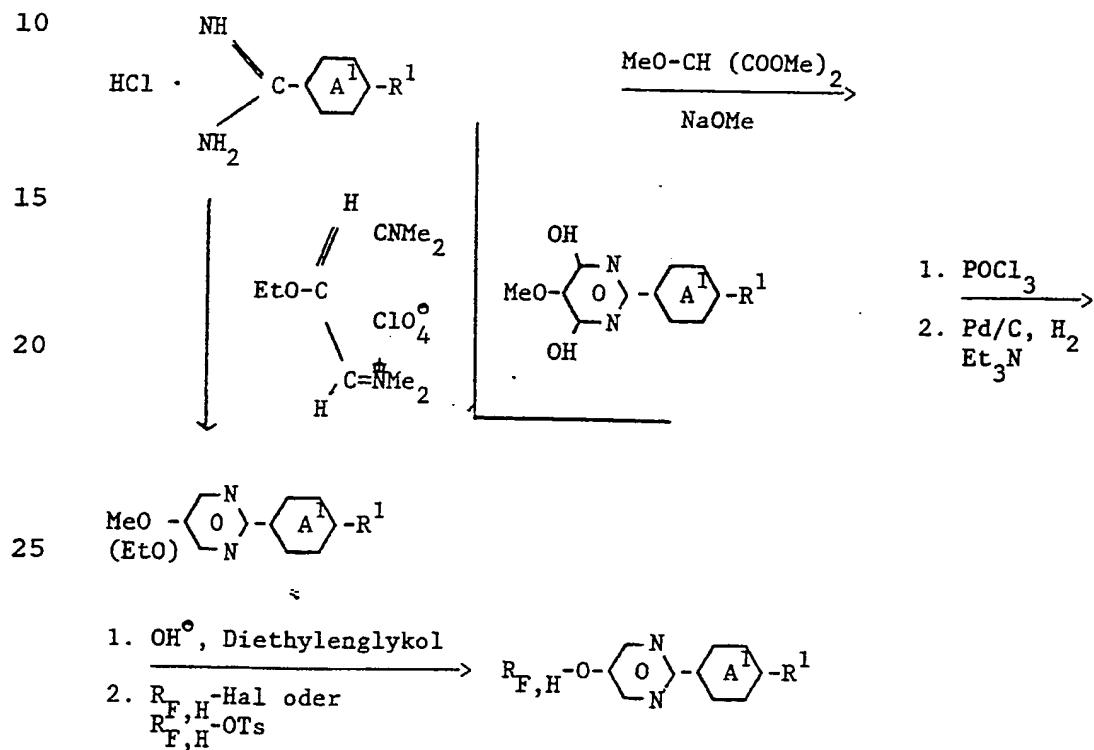
- 11 -

wobei diejenigen der Teilformeln Ib und Ic bevorzugt sind.

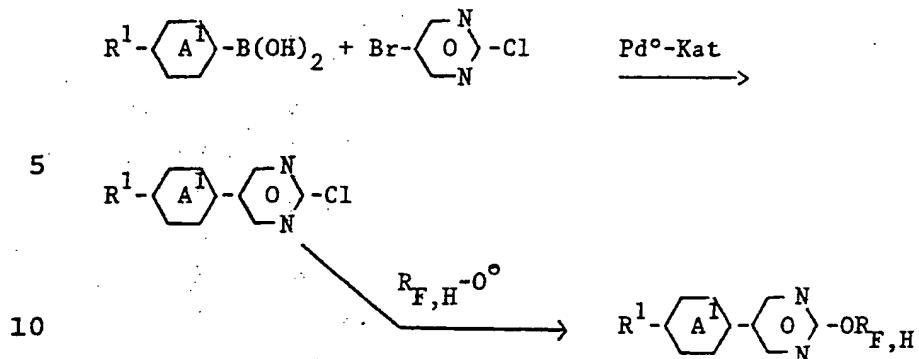
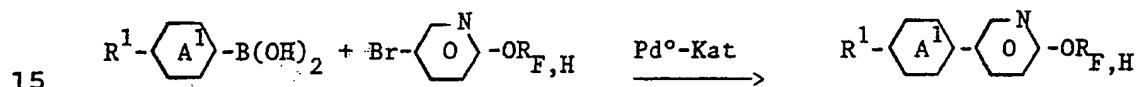
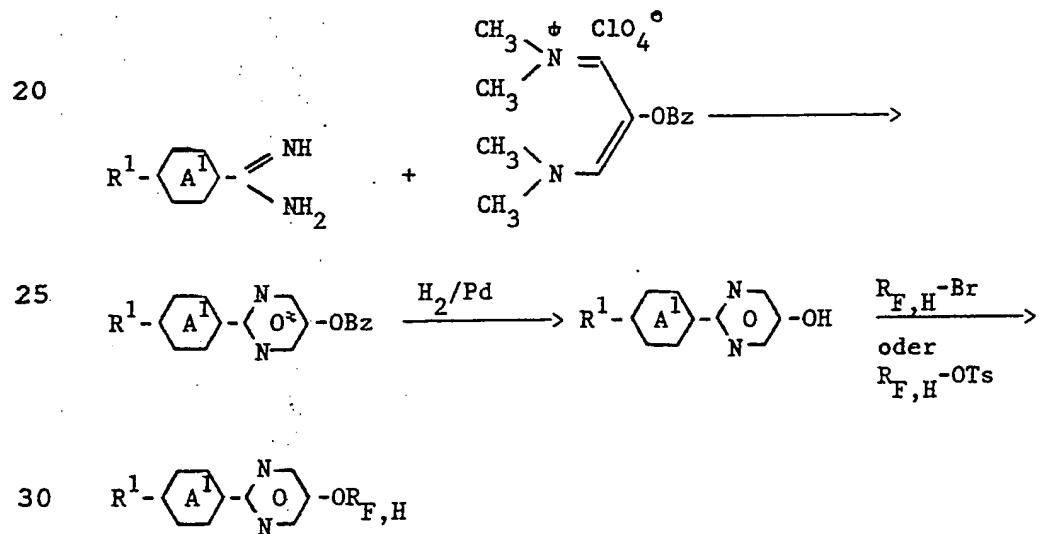
Verbindungen der Formel I, worin Q = -O-, -CO-O- oder -O-CO- bedeutet, erhält man nach üblichen Veretherungs- bzw. Veresterungsverfahren, zum Beispiel durch Umsetzung der 5 Verbindungen der Formel  $X-(CF_2)_n-(CH_2)_m-OTf$  mit entsprechenden Phenolaten.

Weitere Synthesemöglichkeiten für weitere bevorzugte Verbindungen sind in den folgenden Schemata angegeben:

### Schema 1

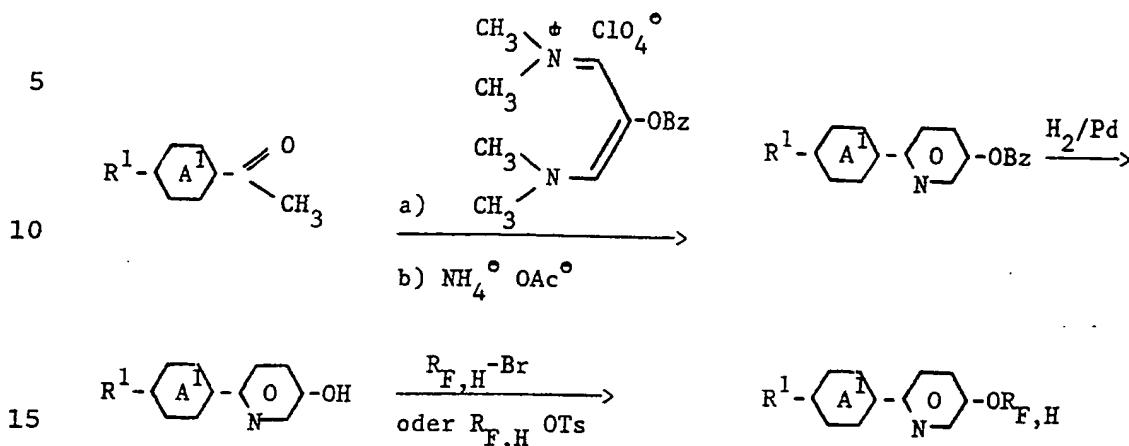


- 12 -

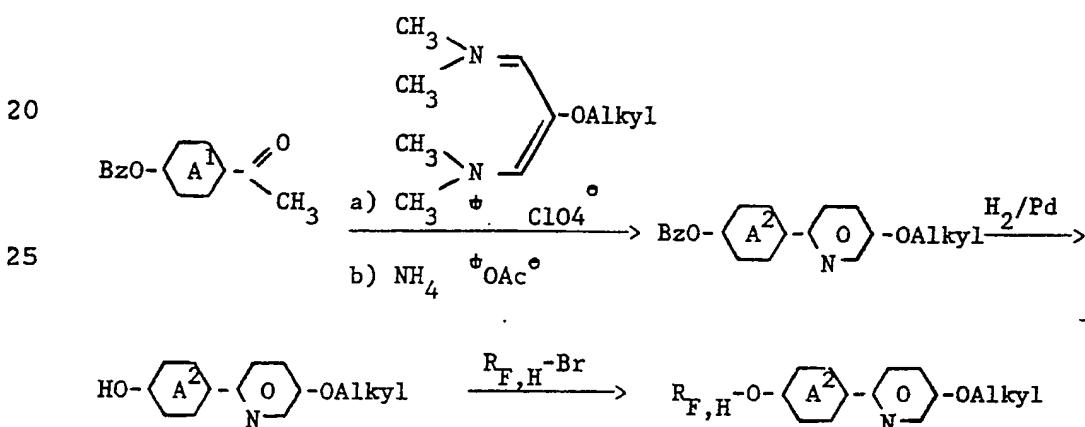
Schema 2Schema 3Schema 4

- 13 -

### Schema 5



Schema 6



30 Die Einführung der heterocyclischen Strukturelemente kann einerseits dadurch erfolgen, daß man Vorstufen, die diese Strukturelemente bereits enthalten, nach den bekannten Methoden zu den Verbindungen der Formel I umsetzt. Andererseits können aber auch in entsprechend strukturierten Vorstufen oder Unterstruktureinheiten der Verbindungen der Formel I nach an sich bekannten Methoden Heterocyclenreste erzeugt werden.

- 14 -

Die 2,5-disubstituierten Pyrimidine können beispielsweise durch Umsetzung entsprechender Amidinhydrochloride (herstellbar aus den entsprechenden Carbonsäuren) mit Malonaldehydtetramethylacetalen nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Die 2,5-disubstituierten Pyrimidine sind durch Kopplung von metallorganischen Zinkverbindungen mit entsprechenden Brompyridinderivaten entsprechend DE-OS 36 32 410 erhältlich. Die 2,5-disubstituierten Pyrazine sind erhältlich durch Kondensation von geeigneten substituierten Ethylendiaminen mit Glyoxalderivaten, Oxidation der Dihydroverbindungen mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln und Isolierung der gewünschten 2,5-disubstituierten Pyrazine aus dem entstandenen Gemisch der 2,5- und 2,6-Disubstitutionsprodukte.

15 Die 3,6-disubstituierten Pyridazine sind zugänglich durch Umsetzung von 1,4-Diketonen (hergestellt z.B. nach Stetter durch thiazoliumsalzkatalysierte Addition eines Aldehyds an ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton) und anschließende Oxidation des Dihydropyridazins mit Luftsauerstoff

20 oder anderen Oxidationsmitteln wie Kaliumnitrit oder Chromsäure in Eisessig.

Im folgenden wird die Synthese einiger besonders interessanter Hydroxy-Zwischenstufen beschrieben:

a) 5-Alkyl-2-(2,4-difluor-4-hydroxyphenyl)-pyridine  
25 sind erhältlich durch Umsetzung von 2,3-Difluor-4-benzyloxy-benzamidinhydrochlorid mit 2-Alkyl-3-ethoxy-acroleinen bzw. mit in 2-Stellung alkylierten Malonaldehydtetraacetalen oder entsprechend substituierten vinylogen Formamidiniumsalzen (R.M. Wagner und Ch. Jutz, Chem. Ber. 104, 2975 (1971)), indem man vorzugsweise die Komponenten in DMF (Dimethylformamid) erhitzt und anschließend die Schutzgruppe abspaltet.

- 15 -

5  
10  
15

b) 5-Hydroxy-2-(2,3-difluor-4-alkylphenyl)-pyrimidine bzw. 5-Hydroxy-2(2,3-difluor-4-alkoxyphenyl)-pyrimidine sind erhältlich durch Kondensation von 4-Alkyl- bzw. 4-Alkoxy-2,3-difluorbenzamidinhydrochlorid mit 2-Benzylxytrimethiniumperchlorat (A. Holy, Z. Arnold; Collection Czechoslov. Chem. Comm. 38, 1371-1380 (1973), oder 2-Benzylxy-3-dimethylaminoacrolein (H. Horstmann et al., Arzneimittelforsch. 11, 682 (1961), und anschließender Hydrogenolyse der Benzylgruppe.

c) 5-Hydroxy-2(2,3-difluor-4-alkylphenyl)pyridine bzw. 5-Hydroxy-2(2,3-difluor-4-alkoxyphenyl)pyridine sind erhältlich aus 2-Benzylxytrimethiniumsalz durch Kondensation mit 4-Alkyl- oder 4-Alkoxy-2,3-difluoracetophenonen, Umsetzung mit  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  oder Ammoniumacetat.

20  
25  
30

Analog den Vorschriften von Ch. Jutz et al. (Liebigs Ann. Chem. 1975, 874-900) und anschließende Hydrogenolyse oder aus 4-Alkyl- bzw. 4-Alkoxy-2,3-difluorphenylboronsäure durch Kopplung mit 5-Acetoxy-2-brompyridin (erhältlich aus 5-Hydroxy-2-brompyridin durch Veresterung) in Gegenwart eines Pd-Katalysators entsprechend den Arbeiten von Suzuki et al. (Synth. Commun. 11, 513-19 (1981)).

d) 5-Alkoxy-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)pyridine sind erhältlich durch Kopplung von 2,3-Difluor-4-benzylxyphenylboronsäure mit 5-Alkoxy-2-brompyridin entsprechend obengenannter Literatur und anschließender Hydrogenolyse.

e) 5-Alkyl-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)pyridine sind erhältlich durch Kopplung von 2-Brom-5-methylpyridin mit 2,3-Difluor-4-benzylxyphenylboron-

- 16 -

säure und einem Pd-Katalysator unter den bereits  
genannten Bedingungen, Kettenverlängerung der  
Methylgruppe durch Deprotonierung mit LDA als Base  
(-65 °C) und Alkylierung mit einem Alkylbromid  
und Hydrogenolyse.

5

f) 5-Alkyl-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)pyrimidine  
bzw. 5-Alkoxy-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)-  
pyrimidine sind herstellbar durch die übliche  
Kondensation von 2,3-Difluor-4-benzyloxybenzamidin  
10 mit 2-Alkylmalonaldehydtetraacetalen oder 2-Alkyl-  
3-ethoxyacroleinen bzw. 2,3-Dialkoxyacroleinen  
oder der entsprechenden Immoniumsalze oder Alkoxy-  
trimethiniumsalzen und anschließender Hydrogeno-  
lyse.

10

15 Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I erhält man  
durch den Einsatz entsprechender optisch aktiver Ausgangs-  
materialien und/oder durch Trennung der optischen Anti-  
poden mittels Chromatographie nach bekannten Methoden.

20

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine,  
vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I.  
Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getil-  
tete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale  
Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens  
eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig  
25 kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält.

25

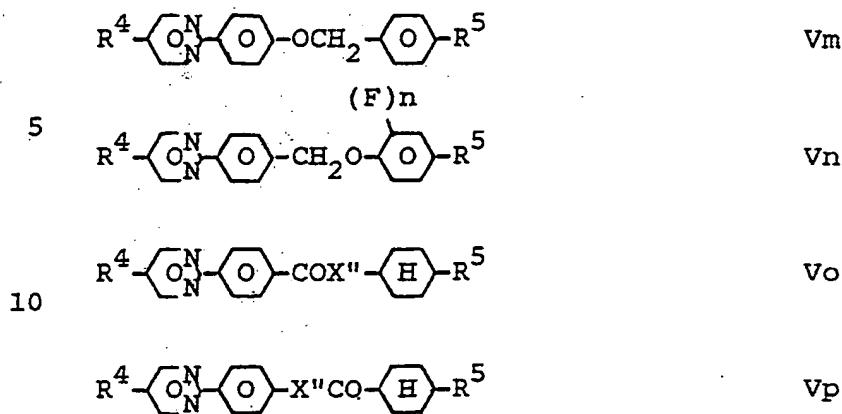
Die Chiralität beruht vorzugsweise teilweise oder voll-  
ständig auf chiralen Verbindungen der Formel I. Diese  
Phasen enthalten vorzugweise eine oder zwei chirale Ver-  
bindungen der Formel I. Es können jedoch auch achirale  
30 Verbindungen der Formel I (zum Beispiel in Form eines  
Racemates) eingesetzt werden, wobei dann die Chiralität  
der Phase durch andere optisch aktive Verbindungen her-  
vorgerufen wird. Falls chirale Verbindungen der Formel I

- 17 -

zum Einsatz kommen, eignen sich neben den reinen optischen Antipoden auch Gemische mit einem Enantiomerenüberschuß. Die oben erwähnten weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, 5 der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vp:

	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Va
10	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-R^5$ (F)n	Vb
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-R^5$	Vc
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$ (F)n	Vd
15	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Ve
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Vf
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Vg
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Vh
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Vi
20	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$	Vj
	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COX}''-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$ (F)n	Vk
25	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}''\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-R^5$ (F)n	Vl
30		

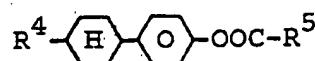
- 18 -



15  $R^4$  und  $R^5$  sind jeweils Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein kann, vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxykarbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen.  $X''$  ist O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

20 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln Va, Vb, Vd und Vf, worin  $R^4$  und  $R^5$  jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

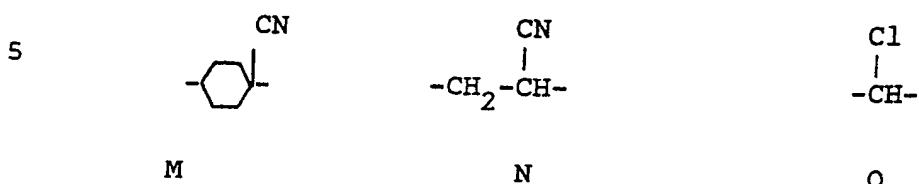
25 Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunktterniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt.  $R^4$  und  $R^5$  bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktterniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungs-klasse ist diejenige der Formel



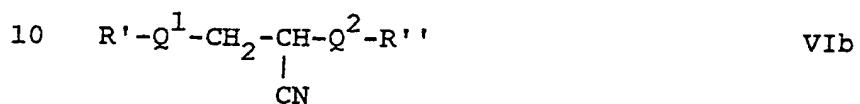
35 worin  $R^4$  und  $R^5$  die für Vc, Vh und Vi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

- 19 -

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.



Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:



15 R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl-, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> auch eine Einfachbindung.

20  $Q^3$  und  $Q^4$  bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen  $Q^3$  und  $Q^4$  kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist.  $R'''$  ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

- 20 -

worin  $R^5$  die angegebene Bedeutung besitzt, und

$X'$  -O-, -CO-O- oder -O-CO-,

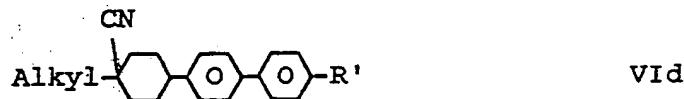
$Q'$   $(CH_2)_p$ , worin  $p$  0, 1, 2 oder 3 bedeutet, und

$Y'$  F, Cl, CN oder  $CH_3$

5 bedeuten.

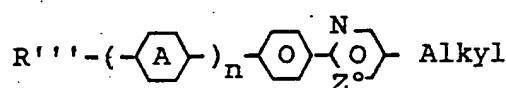
Besonders bevorzugte Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie sind die in der WO 86-00529 beschriebenen Verbindungen mit dem Strukturelement M oder N. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Formel VI $d$

10



worin Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, ist und  $R'$  die oben angegebene Bedeutung hat. Ferner bevorzugt sind 15 Verbindungen entsprechend der Formel VI $d$ , worin eine oder beide die Ringe verknüpfenden Einfachbindungen durch eine Gruppe ausgewählt aus  $-CH_2CH_2-$ , -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sind. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VI $c$  sind diejenigen der Formel VI $c'$ :

20



worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen,  $Z^{\circ}$  CH oder N, Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen und 25  $n$  0 oder 1 bedeutet.

- 21 -

Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, z.B. zur Vermeidung von reverse twist.

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel II charakterisieren,

R'-L-G-E-R''

II

worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ring-  
system aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclo-  
hexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclo-  
hexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstitu-  
ierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituier-  
tem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin  
und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

- 22 -

G	-CH=CH-	-N(0)=N-
	-CH=CY-	-CH=N(0)-
	-C≡C-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
	-C0-O-	-CH <sub>2</sub> -O-
5	-C0-S-	-CH <sub>2</sub> -S-
	-CH=N-	-C00-Phe-C00-

oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

10 R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl oder Br bedeuten.

15 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' von- einander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbe- kannten Methoden erhältlich.

20 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbin- dungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungs- gemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40, vor- zugsweise 0,5-30 % einer oder mehrerer Verbindungen der 25 Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponen- ten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

5 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller  
10 et al., Mol. Cryst.Liq.Cryst. Band 24, Seiten 249-258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.  
15

Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Fp. = Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet  
25 die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand,  
30 Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

- 24 -

Beispiel 1

Herstellung von 5-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-  
Tridecafluorundecyl)-2-p-nonyloxyphenyl-pyridin.

Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß gibt  
5 man zu einer Lösung von 0,2 mol LDA in THF bei -30 °C eine  
Lösung von 0,19 mol 5-Methyl-2-p-nonyloxyphenyl-pyridin  
und röhrt die Mischung 15 Minuten bei der angegebenen Tem-  
peratur. Dann gibt man zu dem Reaktionsgemisch tropfenweise  
10 eine Lösung von 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluor-  
decyl-1-jodid in THF und röhrt das Reaktionsgemisch unter  
langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 12 Stunden. Anschließ-  
end wird das Reaktionsgemisch hydrolysiert und wie üblich  
aufgearbeitet. Das Produkt wird durch Kristallisation und  
Chromatographie gereinigt.

15 Beispiel 2

Herstellung von 5-Nonyl-2-p(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-  
tridecafluorodecyloxyphenyl)-pyridin.

Zu 0,1 mol 5-Nonyl-2-p-hydroxyphenyl-pyridin gelöst in  
Methyl-ethylketon gibt man 0,3 mol Kaliumcarbonat und  
20 0,11 mol 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecyl-  
1-tosylat und erhitzt das Reaktionsgemisch unter Röhren  
12 Stunden am Rückfluß. Dann wird wie üblich aufgearbeitet.

Entsprechend wird 5-Octyl-2-p-hydroxyphenylpyrimidin ver-  
ethert.

- 25 -

## Beispiel 3 bis 86

Analog bzw. nach den angegebenen Syntheseschemata werden die folgenden Verbindungen hergestellt:



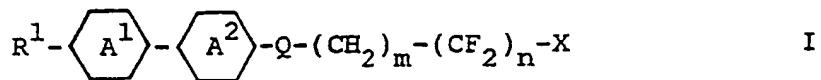
	P	Q	m	n	X
10	(3)	6	-O-	3	
	(4)	7	-O-	3	F
	(5)	8	-O-	3	F
	(6)	9	-O-	3	F
	(7)	10	-O-	3	F
	(8)	11	-O-	3	F
15	(9)	12	-O-	3	F
	(10)	6	-O-	3	F
	(11)	7	-O-	3	F
	(12)	8	-O-	3	F
	(13)	9	-O-	3	F
	(14)	10	-O-	3	F
20	(15)	11	-O-	3	F
	(16)	12	-O-	3	F
	(17)	6	-O-	3	F
	(18)	7	-O-	3	F
	(19)	8	-O-	3	F
	(20)	9	-O-	3	F
25	(21)	10	-O-	3	F
	(22)	11	-O-	3	F
	(23)	12	-O-	3	F
	(24)	6	-O-	4	F
	(25)	7	-O-	4	F
	(26)	8	-O-	4	F
30	(27)	9	-O-	4	F
	(28)	10	-O-	4	F
	(29)	11	-O-	4	F
	(30)	12	-O-	4	F
	(31)	6	-O-	3	H
	(32)	7	-O-	3	H
35	(33)	8	-O-	3	H
	(34)	9	-O-	3	H
	(35)	10	-O-	3	H
	(36)	11	-O-	3	H
	(37)	12	-O-	3	H
	(38)	6	-O-	5	H
40	(39)	7	-O-	5	F
	(40)	8	-O-	5	F
	(41)	9	-O-	5	F
	(42)	10	-O-	5	F

- 26 -

	p	Q	m	n	X
	(43)	11	-0-	5	F
	(44)	12	-0-	5	F
5	(45)	6	-0-	5	F
	(46)	7	-0-	5	F
	(47)	8	-0-	5	F
	(48)	9	-0-	5	F
10	(49)	10	-0-	5	F
	(50)	11	-0-	5	F
	(51)	12	-0-	5	F
	(52)	6	-0-	1	F
	(53)	7	-0-	1	F
15	(54)	8	-0-	1	F
	(55)	9	-0-	1	F
	(56)	10	-0-	1	F
	(57)	11	-0-	1	F
	(58)	12	-0-	1	F
20	(59)	6	-0-	1	F
	(60)	7	-0-	1	F
	(61)	8	-0-	1	F
	(62)	9	-0-	1	F
	(63)	10	-0-	1	F
25	(64)	11	-0-	1	F
	(65)	12	-0-	1	F
	(66)	6	-0-	1	F
	(67)	7	-0-	1	F
	(68)	8	-0-	1	F
30	(69)	9	-0-	1	F
	(70)	10	-0-	1	F
	(71)	11	-0-	1	F
	(72)	12	-0-	1	F
	(73)	6	-0-	2	F
35	(74)	7	-0-	2	F
	(75)	8	-0-	2	F
	(76)	9	-0-	2	F
	(77)	10	-0-	2	F
	(78)	11	-0-	2	F
40	(79)	12	-0-	2	F
	(80)	6	-0-	1	H
	(81)	7	-0-	1	H
	(82)	8	-0-	1	H
	(83)	9	-0-	1	H
45	(84)	10	-0-	1	H
	(85)	11	-0-	1	H
	(86)	12	-0-	1	H

Patentansprüche

## 1. Chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel I



worin

5             $R^1$         eine Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit  
jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder  
zwei nicht benachbarte  $CH_2$ - bzw.  $CF_2$ -Gruppen  
durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder  
-CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/  
oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen  
10            und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-  
CHCN-Gruppen ersetzt sein können, oder  
 $X - (CF_2)_n - (CH_2)_m - Q -$ ,

15            X            H oder F

$A^1$  und  $A^2$  jeweils unabhängig voneinander unsubsti-  
tuiertes oder durch ein oder zwei F-Atome  
substituiertes 1,4-Phenylen,  
worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch  
N ersetzt sein können,

20            Q            -O-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

m 1 bis 10, und

n 2 bis 8 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß m 3 bis 10 bedeutet, falls Q  
-CO-O- oder -O-CO- ist.

5 2. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase  
mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Ver-  
bindung der Formel 1 nach Anspruch 1 enthält.

10 3. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach An-  
spruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

4. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeich-  
net, daß es als Dielektrikum eine Phase nach An-  
spruch 2 enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01020

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C 09 K 19/34											
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Classification System <sup>1</sup></td> <td style="width: 50%;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center; padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center; padding: 5px;">Int.Cl. <sup>5</sup> C 09 K 19/00</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center; padding: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></td> </tr> </table>			Classification System <sup>1</sup>	Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>	Classification Symbols		Int.Cl. <sup>5</sup> C 09 K 19/00		Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
Classification System <sup>1</sup>	Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>										
Classification Symbols											
Int.Cl. <sup>5</sup> C 09 K 19/00											
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>											
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category <sup>10</sup></th> <th style="width: 80%;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 10%;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td style="text-align: center;">EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING &amp; MANUFACTURING CO.) 3 February 1988 see the whole document</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center; height: 150px;">-----</td> </tr> </tbody> </table>			Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 3 February 1988 see the whole document	1	-----		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>									
A	EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 3 February 1988 see the whole document	1									
-----											
* Special categories of cited documents: <sup>10</sup> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family											
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Date of the Actual Completion of the International Search 25 September 1990 (25.09.90)</td> <td style="width: 50%;">Date of Mailing of this International Search Report 15 October 1990 (15.10.90)</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center; padding: 5px;">International Searching Authority European Patent Office</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 25 September 1990 (25.09.90)	Date of Mailing of this International Search Report 15 October 1990 (15.10.90)	International Searching Authority European Patent Office		Signature of Authorized Officer				
Date of the Actual Completion of the International Search 25 September 1990 (25.09.90)	Date of Mailing of this International Search Report 15 October 1990 (15.10.90)										
International Searching Authority European Patent Office											
Signature of Authorized Officer											

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001020

SA 37815

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 08/10/90  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0255236	03-02-88	JP-A- 63027451 US-A- 4886619	05-02-88 12-12-89

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01020

<b>I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC								
Int.CI <sup>5</sup> 5 C 09 K 19/34								
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete</b>								
Recherchierter Mindestprufstoff <sup>7</sup> Klassifikationssystem Klassifikationssymbole Int.CI. 5 C 09 K 19/00								
Recherchierte nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>								
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Art*</th> <th>Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup></th> <th>Betr. Anspruch Nr. 13</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>           EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING &amp; MANUFACTURING CO.)            3. Februar 1988            siehe das ganze Dokument            -----         </td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13	A	EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 3. Februar 1988 siehe das ganze Dokument -----	1
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13						
A	EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 3. Februar 1988 siehe das ganze Dokument -----	1						
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist								
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist								
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. September 1990		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15 OCT. 1990						
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevoilmaßigten Bediensteten  MISS T. TAZELAAR						

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001020  
SA 37815

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/10/90  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0255236	03-02-88	JP-A- 63027451 US-A- 4886619	05-02-88 12-12-89

THIS FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82